

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-183142

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)8月15日

C 03 B 37/018

8216-4G

C 03 C 13/04

6674-4G

// G 02 B 6/00

S-7370-2H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 ガラスキャピラリイの製造方法

⑮ 特 願 昭60-24128

⑯ 出 願 昭60(1985)2月9日

| | | |
|---------|-----------|---------------------------|
| ⑰ 発 明 者 | 塩 田 孝 夫 | 佐倉市六崎1440番地 藤倉電線株式会社佐倉工場内 |
| ⑱ 発 明 者 | 日 高 啓 視 | 佐倉市六崎1440番地 藤倉電線株式会社佐倉工場内 |
| ⑲ 発 明 者 | 福 田 長 | 佐倉市六崎1440番地 藤倉電線株式会社佐倉工場内 |
| ⑳ 発 明 者 | 稲 田 浩 一 | 佐倉市六崎1440番地 藤倉電線株式会社佐倉工場内 |
| ㉑ 出 願 人 | 藤倉電線株式会社 | 東京都江東区木場1丁目5番1号 |
| ㉒ 代 理 人 | 弁理士 志賀 正武 | |

明 細 書

1. 発明の名称

ガラスキャピラリイの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) VAD法により出発基材の端部に丸棒状のSiO₂

ガラススートブリフオーンを生長形成せしめ、ついでこのブリフオーンをイオウおよびハロゲンを含むガスの存在下で焼結して母材を作り、この母材に中ぐり加工を施して円筒状母材とし、この円筒状母材を溶融紡糸することを特徴とするガラスキャピラリイの製造方法。

(2) 円筒状母材上にガラス管をジャケツティングした後溶融紡糸することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガラスキャピラリイの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、クロマトグラフ用の石英ガラスキャピラリイカラムに用いられるガラスキャピラリイを製造する方法に関する。

〔従来技術とその問題点〕

近時、クロマトグラフ用カラムとして、ステンレス鋼製カラムに代り、石英ガラス製のカラムが用いられつつある。これは、石英ガラス製カラムが不活性であり、移動相との相互作用が少なく、これによつて多くの極性の大きな化合物を高い分解能で分離することができるためである。

しかしながら、このように優秀な石英ガラス製カラムは、逆にその表面の不活性さのために、石英ガラス表面に形成されたメチルシリコンなどの固定相の付着力が十分でなく、剥離または脱落しやすく、カラムとしての寿命が短いという問題があつた。また、石英ガラス表面に水酸基が存在すると、分解能などの性能が低下するという問題もあつた。

〔問題点を解決するための手段〕

VAD法により出発基材の端部に丸棒状のSiO₂ガラススートブリフオーンを生長形成せしめ、ついでこのブリフオーンをイオウおよびハロゲンを含むガスの存在下で焼結して母材を作り、この母

材に中ぐり加工を施して円筒状母材とし、この円筒状母材を溶融紡糸してキャピラリイとすることにより、上記問題点を解決するようにした。

以下、この発明を詳しく説明する。

まず、VAD法によつて出発棒状基材の先端に SiO_2 、ガラスよりなる丸棒状の多孔質ブリフオーームを形成する。これには、1本以上の多重管ペーナに、 SiCl_4 、ガス、 O_2 、ガス、 H_2 、ガス、 Ar 、ガスなど送給し、火炎中で加水分解反応及び熱酸化反応を生じせしめて、 SiO_2 、ガラス微粉末を生成し、これを回転する棒状基材の先端部に堆積してゆく通常のVAD法が採用できる。ついで、この多孔質ブリフオーームをイオウとハロゲンを含むガス雰囲気下で焼結する。このガスには、イオウを含むガスとハロゲンを含むガスあるいはイオウとハロゲンを一緒に含むガスが用いられ、イオウとハロゲンとが同時に存在する雰囲気下で加熱処理される。イオウを含むガスとしては、石英ガラス表面に活性基として SO_2 基を生成することから SO_2 、 SO_3 などのイオウ化合物ガス

に残留する恐れがある。焼結の温度は、1500～1700℃の SiO_2 、ガラス微粉末が溶融して焼結する温度とされる。また、時間は処理の程度によつて異なるが、一般には5～40分程度で十分である。

ついで、この焼結体を中ぐり加工して円筒状ガラス母管とし、これを、そのまま溶融紡糸し、ガラスキャピラリイとする。或は上記ガラス母管の上に石英ガラス管をジャケツティングした後溶融紡糸してもよい。

かくして得られたキャピラリイは、 SiO_2 を主成分とするガラスよりなり、かつこのガラスは水酸基が除去され、 SO_2 基が生成した状態となつている。この SO_2 基はガラス中に適度に分布しておりメチルシリコンなどの固定相の付着力向上に寄与する。特に、ここではイオウとハロゲンとを同時に存在せしめて加熱処理しているので、水酸基の水素が取り除かれた活性残基にイオウ化合物が効果的に結合し、 SO_2 基の効率的な生成が行われる。

が主に用いられる。また、ハロゲンを含むガスとしては主に脱水効果の高い Cl_2 、ガス、 Br_2 、ガス、 F_2 、ガスなどが好ましく、イオウとハロゲンを一緒に含むガスとしては、 SOCl_2 （塩化チオニル）ガス、 S_2Cl_2 、ガス、 SCl_2 、ガス、 SO_2Cl_2 、ガス、 $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 、ガス、クロロスルホン酸ガス、 CSCl_2 、ガス、 SOBr_2 、ガス、 SF_6 、ガスなどがある。これらのガスは、 N_2 、 Ar 、 H_2 などの不活性ガスと混合されて混合ガスとされたのち、母管内に送られる。不活性ガスのうちでは、 H_2 が熱伝導率とガスの拡散の点で特に好適である。混合ガス中のイオウを含むガスの濃度は、 SO_2 、ガスの場合で5～20モル%とされる。5モル%未満では十分な活性基を形成することはできず、20モル%を越えると SO_2 が過剰となり、焼結ガラス中に気泡が残ることがあり、不都合となる。また、ハロゲンを含むガスの濃度は Cl_2 、ガスの場合、1～2モル%とされる。1モル%未満では十分な脱水酸化効果が得られず、2モル%を越えると、過剰となり、焼結ガラス中

このガラスキャピラリイは、乾燥状態を保つたままメチルシリコンなどを内表面に塗布し、固定相を形成してクロマトグラフ用カラムとする。

【実験例】

VAD法により径160mmの SiO_2 からなる多孔質ブリフオーームを作製した。このブリフオーームを SO_2 、ガス7モル%、 Cl_2 、ガス1モル%を含む H_2 、ガスを流しつつ1650℃で焼結した。この焼結体を軸方向に穿孔加工し、外径50mm、内径30mmの円筒体とし、これに内径80mm、外径55mmの石英ガラス管をジャケツティングしたうえ、溶融紡糸して常法により管内径を増加した後、内径200μm、外径300μmのガラスキャピラリイを得た。このキャピラリイよりなるカラムを用いて混合香料を分析したところ、200以上のピークがえられた。また寿命は300℃で5000時間以上であつた。

【発明の効果】

以上説明したように、この発明のガラスキャピラリイの製造方法は、VAD法により SiO_2 、ガ

ラスシートを形成し、このシートをイオウおよびハロゲンを含むガスの存在下で焼結し、この焼結ガラスをからガラス母管をつくり、これを溶融紡糸するものである。得られるガラスキャピラリイの内表面は水酸基が除去され、イオウ化合物による活性基が適宜の濃度で生成されたものとなる。よつて、このキャピラリイよりなるクロマトグラフ用カラムはメチルシリコンなどの固定相の付着力が向上し、剝離、脱落がなく、長寿命となり、かつ高分解能を発揮するものとなる。

出願人 慶 倉 電 線 株 式 会 社

代理人 弁 理 士 志 賀 正

